

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—144024

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 63/18
// D 01 F 6/84

識別記号

庁内整理番号
6505—4 J
6768—4 L

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月10日

発明の数 10
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ メルトプロセッシングを容易に受け得る 6-
ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキ
シ安息香酸、芳香族ジオールおよび芳香族ジ
アシドのポリエステル

⑮ 特 願 昭55—52423

⑯ 出 願 昭55(1980)4月22日

優先権主張 ⑰ 1979年4月23日 ⑱ 米国(US)
⑲ 32086

⑳ 発 明 者 ゴードン・ダブリュー・カルン

ダン

アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州ノース・ブレインフイル
ド・ロツク・アベニュー1275㉑ 出 願 人 セラニーズ・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク・アベニュー・オ
ブ・ザ・アメリカズ1211

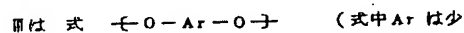
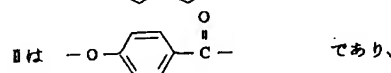
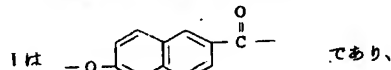
㉒ 代 理 人 弁理士 川瀬良治 外 1 名

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

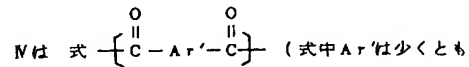
メルトプロセッシングを容易に受け得る 6-ヒドロキ
シ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、芳香
族ジオールおよび芳香族ジアシドのポリエステル

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

1 本質的に反覆部分 I、II、IIIおよびIVからなり、而し
てこれらの部分は芳香族環上に存在する酸素原子の少くと
もいくつかに置換分を包含していてもよく、

くとも 1 個の芳香族環を包含する 2 価の基である)

の対称ジオキシアリール部分であり、そして



1 個の芳香族環を包含する 2 価の基である) の対

称ジカルボキシアリール部分であり、

而して前記の任意の置換分は存在するときは 1—4 個の炭
素原子のアルキル基、1—4 個の炭素原子のアルコキシ基、
ハロゲンおよびこれらの混合物からなる群から選択され、
而して該ポリエステルは部分 I の約 20—40 モル%、部
分 II の約 10—50 モル%、部分 III の 5 モル%を超えて約
30 モル%まで、および部分 IV の 5 モル%を超えて約 30
モル%までを包含することを特徴とする約 320℃以下の
温度で異方性メルト相を形成し得るメルトプロセッシング
可能な全体として芳香族のポリエステル。

2 約 300℃以下の温度で異方性メルト相を形成し得る

特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

3. 270-280℃の範囲の示差走査熱量計熔融温度を示し得る特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

4. 約280-300℃の範囲の温度でメルトプロセッシングを受け得る特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

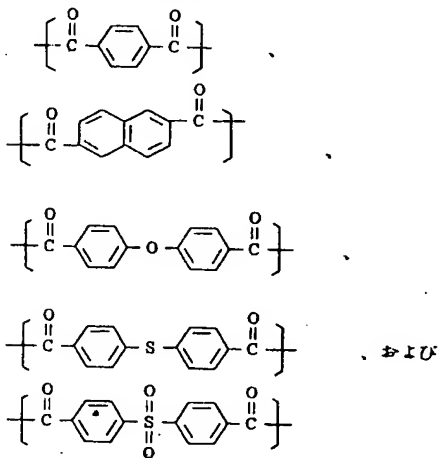
5. 本質的に部分Iの約20-30モル％、部分IIの約25-40モル％、部分IIIの約15-25モル％および部分Nの約15-25モル％からなる特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

6. 各部分が実質的に環置換分を有していない特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として

- 3 -

ならびにこれらの混合物。

8. 前記対称ジカルボキシアリール部分Nが次の群から選択される特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。



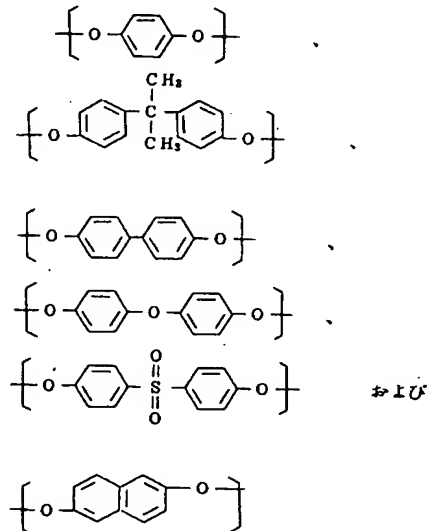
ならびにこれらの混合物。

- 5 -

特開昭55-144024(2)

芳香族のポリエステル。

7. 前記対称ジオキシアリール部分IIIが次の群から選択される特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。



- 4 -

9. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量％の濃度で溶解したときに少くとも2.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

10. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量％の濃度で溶解したときに少くとも3.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

11. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量％の濃度で溶解したときに3.5-7.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセッシング可能な全体として芳香族のポリエステル。

12. 特許請求の範囲第1項記載の全体として芳香族のポリエステルから熔融紡糸された繊維。

13. 特許請求の範囲第1項記載の全体として芳香族のポリ

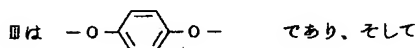
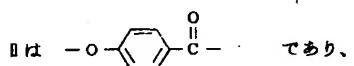
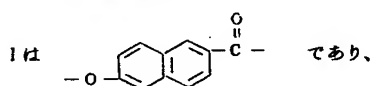
- 6 -

エステルから熔融押出されたフィルム。

14. 特許請求の範囲第1項記載の全体として芳香族のメルトプロセス可能なポリエステルからなる成形物品。

15. 固体増量剤および（または）補強剤約1-60重量%を混和した特許請求の範囲第1項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステルの包含する成形用配合物。

16. 本質的に反復部分Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびNからなり、而してこれらの部分は芳香族環上に存在する水素原子の少くともいくつかに置換分を包含していてもよく、



- 7 -

示し得る特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

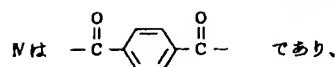
19. 約280-300℃の範囲の温度でメルトプロセスを受け得る特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

20. 本質的に部分Ⅰの約20-30モル%、部分Ⅱの約25-40モル%、部分Ⅲの約15-25モル%および部分Nの約15-25モル%からなる特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

21. 各部分が実質的に置換分を有していない特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

22. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解したときに少くとも2.5の固有粘度を示す特許請

- 9 -



而して前記の任意の置換分は存在するときは1-4個の炭素原子のアルキル基、1-4個の炭素原子のアルコキシ基、ハロゲンおよびこれらの混合物からなる群から選択され、而して該ポリエステルは部分Ⅰの約20-40モル%、部分Ⅱの約10-50モル%、部分Ⅲの5モル%を超えて約30モル%まで、および部分Nの5モル%を超えて約30モル%までを包含することを特徴とする約320℃以下の温度で異方性メルト相を形成し得るメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

17. 約300℃以下の温度で異方性メルト相を形成し得る特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

18. 270-280℃の範囲の示差走査熱量計熔融温度を

- 8 -

求る範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

23. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解したときに少くとも3.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

24. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解したときに3.5-7.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

25. 特許請求の範囲第16項記載の全体として芳香族のポリエステルから熔融紡糸された繊維。

26. 特許請求の範囲第16項記載の全体として芳香族のポリエステルから熔融押出されたフィルム。

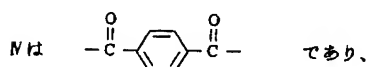
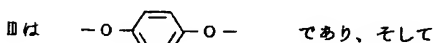
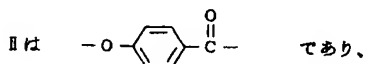
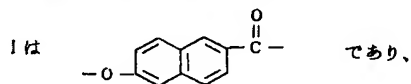
27. 特許請求の範囲第16項記載の全体として芳香族のメ

- 10 -

ルトプロセス可能なポリエステルからなる成形物品。

28. 固体増量剤および（または）補強剤約1-60重量%を混和した特許請求の範囲第16項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステルを包含する成形用配合物。

29. 本質的に反覆部分I、II、IIIおよびNからなり、



而して該ポリエステルが部分Iの約20-40モル%、部分IIの約10-50モル%、部分IIIの5モル%を超えて約

- 1 1 -

の約15-25モル%からなる特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

34. 本質的に部分Iの約25モル%、部分IIの約35モル%、部分IIIの約20モル%および部分Nの約20モル%からなる特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

35. 各部分が実質的に環置換分を有していない特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

36. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解したときに少くとも2.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

37. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃

- 1 3 -

特開昭55-144024(4)

30モル%まで、そして部分Nの5モル%を超えて約30モル%までを包含することを特徴とする約320℃以下の温度で異方性メルト相を形成し得るメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

30. 約300℃以下の温度で異方性メルト相を形成し得る特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

31. 270-280℃の範囲の示差走査熱量計熔融温度を示し得る特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

32. 約280-300℃の範囲の温度でメルトプロセスを受け得る特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

33. 本質的に部分Iの約20-30モル%、部分IIの約25-40モル%、部分IIIの約15-25モル%および部分N

- 1 2 -

度で溶解したときに少くとも3.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

38. 60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解したときに3.5-7.5の固有粘度を示す特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステル。

39. 特許請求の範囲第29項記載の全体として芳香族のポリエステルから溶融紡糸された繊維。

40. 特許請求の範囲第29項記載の全体として芳香族のポリエステルから溶融押出されたフィルム。

41. 特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセス可能な全体として芳香族のポリエステルからなる成形物品。

42. 固体増量剤および（または）補強剤約1-60重量%を混入した特許請求の範囲第29項記載のメルトプロセ

- 1 4 -

シング可能な全体として芳香族のポリエステルを包含する成形用配合物。

3 [発明の詳細な説明]

全体が芳香族のポリエステル樹脂は長らく知られている。例えば、4-ヒドロキシ安息香酸ホモポリマーおよび共重合体が以前から提供され、市販されている。先行技術で通常みられるこれらの全体が芳香族のポリエステルは性状に若干取り扱い難いところがあり、通常のメルト・プロセスング (melt processing) 操作を用いてこのものをメルト・プロセスングしようとするとき実際上難しい点が出てきた。このような重合体は普通結晶性の性状であり、比較的高い融点を示すかまたは融点以下の分解温度を有し、そして溶融時異方性融成物相を示す場合が多い。このような材料では例えば圧縮成形または半融のような成形技術を利用し得るが、射出成形、溶融紡糸等は普通有益な代替手

- 15 -

(Polymer), 第15巻、527-535頁 (1974年8月)、(c) 「アロマティック・ポリエステル・プラスチック」 (Aromatic Polyester Plastics)、S. G. コティス (S. G. Cottis)、モダン・プラスチック (Modern Plastics)、62-63頁 (1975年7月)、および (d) 「ポリ (p-オキシベンゾイルシステムズ) : ホモポリマー・フォア・コーティングス ; コポリマーズ・フォア・コムプレッション・アンド・インジェクション・モールドイング」 [Poly (p-Oxybenzoyl Systems) : Homopolymer for Coatings ; Copolymers for Compression and Injection Molding]、ロジャー・S. ストーム (Roger S. Storm) およびスティーヴン G. コティス (Steven G. Cottis)、コーティングス・プラスチック (Coatings Plast.)、プレプリント (Preprint)、第34巻、

- 17 -

特開昭55-144024(5)

段ではなかつたし、また適用しても普通かろうじて達成されていたものである。

全体が芳香族のポリエステルについて論述している刊行物の代表的なものとしては、(a) 「ポリエステルズ・オブ・ヒドロキシベンゾイック・アシッド」 (Polyesters of Hydroxybenzoic Acids)、ラッセル・ギルケイ (Russell Gilkey) およびジョン・R. カルドウェル (John R. Caldwell)、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (J. of Applied Polymer Sci.)、第8巻、198-202頁 (1959年)、(b) 「ポリアリレート (ポリエステルズ・フロム・アロマティック・ジカルボキシリック・アミド・アンド・ビスフェノールズ)」 [Polyarylates (Polyesters From Aromatic Dicarboxylic Acids and Bisphenols)]、G. ビエル (G. Bier)、ポリマー

- 16 -

№1、194-197頁 (1974年4月) があげられる。更に、米国特許第3,039,994号、第3,169,121号、第3,324,437号、第3,553,167号、第3,637,595号、第3,651,014号、第3,723,388号、第3,759,870号、第3,767,621号、第3,778,410号、第3,787,370号、第3,790,528号、第3,829,406号、第3,890,256号および第3,975,487号をも参照のこと。

また、更に近年になつて融成物異方性を示すある種のポリエステルが製造し得ることが報告されている。例えば、(a) 「ポリエステル X7G-A セルフ・リインフォースド・サーモプラスチック」 (Polyester X7G-A Self Reinforced Thermoplastic)、W. J. ジャクソン、JR (W. J. Jackson JR.)、H. F. クラス (H. F. Kuhfuss) および T. F. グレイ、JR

- 18 -

(T. F. Gray JR.)、30年度技術会誌1975年・リインフォースド・プラスチック/コンポジット・インスティテュート(Reinforced Plastics/Composite Institute)、ザ・ソサイエティ・オブ・ザ・プラスチック・インダストリー・インコーポレーテッド(The Society of the Plastics Industry, Inc.)、セクション17-D、1-4頁、(b)ベルギー特許第823,935号および第828,936号、(c)オランダ特許第7505551号、(d)西ドイツ特許第2520819号、第2520820号および第2722120号、(e)日本特許第43-223号、(f)米国特許第3,991,013号、第3,991,014号、第4,057,597号、第4,067,852号、第4,075,262号、第4,083,829号、第4,118,372号、第4,130,545号および第4,130,702号を参照のこと。また、本出願人の出

- 19 -

本発明の目的は、極めて加工しやすい融成物相を形成する改善された全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

本発明の目的は、その分解温度より十分下の温度で異方性融成物相を形成し、かつ良質、高性能の繊維を形成し得る改善された全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

本発明の目的は、ゴムマトリックス中の繊維状補強材として使用するに特に適した改善された全体が芳香族のポリエステル繊維を提供することにある。

本発明の別の目的は、容易に溶融押出してフィルムを形成し得る改善された全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

本発明の別の目的は、容易に射出成形してすぐれた引張強度、曲げ強度および衝撃強度を示す成形物品(任意繊維

特開昭55-144024(6)
願に係る米国特許願第843,933号(1977年10月20日出願)および第877,917号(1978年2月15日出願)をも参照のこと。

本発明の目的は、米国特許願第843,933号(1977年10月20日出願)で特許請求しているものよりも一層経済的な基準で普通に形成することができる改善されたメルト・プロセッシングし得る全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

本発明の目的は、良質の成形物品、溶融押出繊維および溶融押出フィルムを容易に製造するのに適した改善された全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

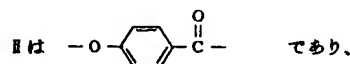
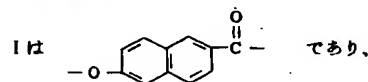
本発明の目的は、約320℃以下、好ましい約300℃以下の温度で異方性融成物相を形成し得る改善されたメルト・プロセッシングし得る全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

- 20 -

補強されていてよい)を形成し得る改善された全体が芳香族のポリエステルを提供することにある。

これらの目的および他の目的、ならびに本発明の範囲、性質および利用は以下の詳細な説明から当業者にとって明らかとなる。

約320℃以下の温度で異方性の融成物(すなわち、メルト)相を形成し得るメルト・プロセッシングし得る全体が芳香族のポリエステルが、本質的に反覆部分I、II、IIIおよびN(芳香族環上に存在する水素原子の少くともいくつかが置換されていてよい)からなり、而して



- 22 -

Ⅲは 式 $-(O-Ar-O)-$ の対称ジオキシアリー
ル部分であり、ここでArは少くとも1個の芳香族
環を包含する2価の基であり、そして

Nは 式 $-\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ C-Ar'-C \\ || \\ O \end{array} \right]-$ の対称ジカルボキシアリ

ール部分であり、ここでAr'は少くとも1個の芳
香族環を包含する2価の基であり、

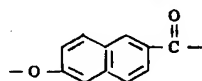
而して上記の任意の置換分は存在しているときは炭素原子
1-4個のアルキル基、炭素原子1-4個のアルコキシ基、
ハロゲンおよびこれらの混合物からなる群から選択され、
而して前記ポリエステルが部分Ⅰの約20-40モル%、
部分Ⅱの約10-50モル%、部分Ⅲの5モル%を超えて
約30モル%まで、および部分Nの5モル%を超えて約
30モル%までを包含していることが見い出された。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは本質的に少くと

- 2 3 -

ことが可能である。通常のプロセッシング技術で芳
香族ポリエステルをメルトプロセッシングしようとする
とき、従来の例の難点が有効に除去される。芳香族ポリエ
ステルは、同一物中に存在する各部分が少くとも1個の芳香
族環を重合体骨格に提供しているという意味で、「全体と
して」芳香族であると考えられる。

全体として芳香族のポリエステルは4種の本質的部分か
らなる。部分Ⅰは6-オキシ-2-ナフトール部分と称す
ることができ、次の構造式を有している。



構造式には特記していないが、部分Ⅰの芳香族環上に存在
する水素原子の少くともいくつかは置換されていてもよい。
このような任意の置換分は1-4個の炭素原子のアルキル
基、1-4個のアルコキシ基、ハロゲン（例えばCl、Br、

- 2 5 -

特開昭55-144024(7)

も4つの反覆部分からなり、これらの部分はポリエステル
中で結合すると約320℃以下、好ましくは約300℃以
下（例えば、約270-280℃）の温度で非定型の異方
性メルト相を形成することが見い出された。本発明の実施
態様の全部ではないが大部分におけるこれらの芳香族ポリ
エステルは結晶性である。重合体の熔融温度は、20℃/
分の加熱速度で反覆走査を用い、DSCメルト転移のピー
クを観察して示差走査熱量計（DSC）の使用により確認
することができる。結晶性ポリエステルは通常示差走査熱
量計で測定して少くとも250℃、好ましくは少くとも
260℃の融点を示す。融成物において異方性（すなわち、
液晶特性）を示す能力に因り、該ポリエステルはメルトブ
ロセッシングで高度に配向された分子構造を有する生成物
を形成することができる。好ましいポリエステルは約280
-300℃の範囲の温度でメルトプロセッシングを受ける

- 2 4 -

1)そしてこれらの混合物であつてよい。部分Ⅰを形成し
得る代表的な環置換化合物には、6-ヒドロキシ-5-ク
ロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2
-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフ
トエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、
6-ヒドロキシ-4,7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等が包
含される。環置換分の存在により、得られる重合体の物理
的性質がある程度改変される傾向がある（例えば、重合体
がより低い温度で軟化し、その衝撃強度が改善され、また
固体重合体の結晶化度が低減されることがある）。固体状
態で最適の結晶化度のポリエステルが所望される好ましい
態様では、環置換分が存在していない。

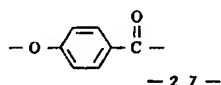
当業者に明白であるように、部分Ⅰは置換分を有しない
6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびその誘導体から誘
導することができる。便利な6-ヒドロキシ-2-ナフト

- 2 6 -

工酸の実験室的製造はベリヒテ (Berichte)、第58巻、2835-45頁(1925年)にK. フリース (K. Fries) およびK. シメルシュミット (K. Schimmel-schmidt) によつて報告されていて、これを参考までにここに挿入するものとする。また、米国特許第1593816号は二酸化炭素とβ-ナフトールのカリウム塩との反応による6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の合成法に係るものである。

部分Ⅰは全体が芳香族のポリエステル約20-40モルを構成している。好ましい態様では、部分Ⅰは約20-30モル、最も好ましくは約25モルの濃度で存在している。

第二の必須部分(すなわち、部分Ⅱ)はp-オキシベンゾイル部分と称することができ、次の構造式を有している。



関連して前述したように得られる重合体の物理的性質がある程度改変される傾向がある。固体状態で最適の結晶化度のポリエステルが所望される好ましい態様では環置換分が存在していない。例えば、部分Ⅱは置換分を有していないp-ヒドロキシ安息香酸またはその誘導体から誘導される。

部分Ⅱは全体が芳香族のポリエステル約10-50モルを構成する。好ましい態様では、部分Ⅱは約25-40モル、最も好ましくは約35モルの濃度で存在している。

第三の必須部分(すなわち、部分Ⅲ)は式 $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ (式中Arは少なくとも1個の芳香族環を包含する2価の基である)の対称ジオキシアリール部分である。部分Ⅲは、主重合体鎖中で該部分を他の部分に連結している2価の結合が芳香族環の1個またはそれ以上に対称的に配置されている(例えば、相互にp-位にあるかまたはナフ

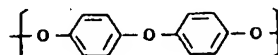
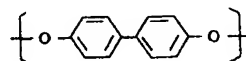
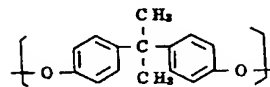
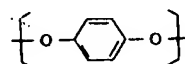
-29-

特開昭55-144024(B)

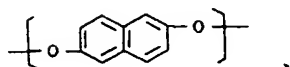
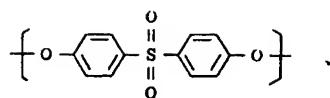
構造式中に特記していないが、部分Ⅱの芳香族環上に存在する水素原子の少くともいくつかは置換されていてもよい。このような任意の置換分は炭素原子1-4個のアルキル基、炭素原子1-4個のアルコキシ基、ハロゲン(例えば、Cl、Br、I)またこれらの混合物であつてよい。部分Ⅱを提供し得る代表的な環置換化合物の例には、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸等が包含される。部分Ⅱでの環置換分の存在により、部分Ⅰに

-28-

タレン環上に存在する場合は対角線に配置されている)という意味で、対称的である。部分Ⅲは芳香族ポリエステルの5モルを超えて約30モルまで、好ましくは約15-25モル、最も好ましくは約20モルを構成する。本発明の芳香族ポリエステルで対称ジオキシアリール部分として役立つ好ましい部分は次のものを包含する。

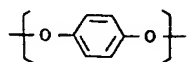


-30-



およびこれらの混合物。

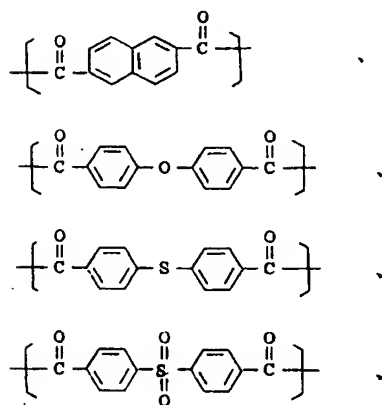
特に好適な対称ジオキシアリール部分は



であり、これはヒドロキノンから容易に誘導し得る。部分Ⅲを提供し得る環置換化合物の代表例にはメチルヒドロキノン、クロロヒドロキノンおよびブromoヒドロキノンがあげられる。

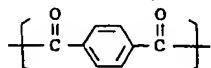
第四の必須部分（すなわち、部分Ⅳ）は式

- 31 -



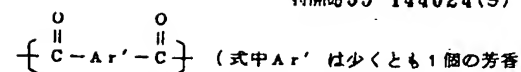
およびこれらの混合物を包含する。

特に好適な対称ジカルボキシアリール部分は

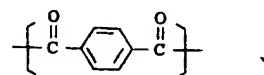


であり、これはテレフタル酸から容易に誘導することができる。

- 33 -



の対称ジカルボキシアリール部分である。部分Ⅳは、重合体主鎖中で該部分を他の部分に連結させる2価の結合が芳香族環の1個またはそれ以上に対称的に配置されている（例えば、相互にp-位であるかまたはナフタレン環上に存在する場合対角線に配置されている）という意味で、対称である。部分Ⅳは芳香族ポリエステル5モル%を超えて約50モル%まで、好ましくは約15-25モル%および最も好ましくは約20モル%を構成している。本発明の芳香族ポリエステル中で対称ジカルボキシアリール部分として役立つ好ましい部分は、



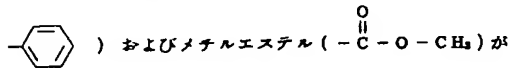
- 32 -

部分Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣ以外の他のアリールエステル形成部分（例えば、ジカルボキシ単位、ジオキシ単位および（または）他の組合せオキシおよびカルボキシ単位）が更に本発明の全体として芳香族のポリエステルに微量な濃度（例えば、約10モル%まで）で包含されていてもよい。但し、このような部分は前に定義したポリエステルが示す所望の異方性メルト相に不利な影響を及ぼすものではなく、かつ特定された以上に得られる重合体の融点を上昇させないものに限られる。当業者にとって明かなように、全体として芳香族のポリエステル内に存在するジオキシ単位とジカルボキシ単位との総モル量は実質的に同等である。更に、芳香族ヒドロキシ酸から誘導されるその他の部分例えばm-ヒドロキシ安息香酸から誘導されるm-オキシベンゾイル部分の微量が前述部分Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣと共に全体として芳香族のポリエステルに包含されていてもよい。

- 34 -

この成分は、重合体を軟化させ、そして高次の結晶化度を低減もしくは除去し、これによつて重合体の無定形性状を増進させる性向を有している。好ましい態様では全体として芳香族のポリエステルは部分I、II、IIIおよびIVのみから形成されている。

本発明の全体が芳香族のポリエステルは選択された合成経路に基いて普通 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_3$ または $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OH$ 末端基を示す。当業者に明らかな如く、末端基は任意に保護されていてよく、例えば酸末端基は種々のアルコールで保護され、水酸基末端基は種々の有機酸で保護されていてよい。例えば、末端保護単位例えばフェニルエステル ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O$



任意に重合体鎖の末端に包含されていてよい。重合体はまた所望により、バルク形態のまままたは予め成形した物

- 35 -

技術により、例えば圧縮成形フィルムによる赤外分光での末端測定により測定することができる。あるいはまた、ペンタフルオロフェノール溶液中での光散乱技術で分子量測定に使用することができる。

更に、熱処理に先立つての全体が芳香族のポリエステルは普通、60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%の濃度で溶解した場合、少くとも約2.5、好ましくは少くとも約3.5 (例えば、約3.5-7.5) の固有粘度 (すなわち、 η) を示す。

本発明の全体として芳香族のポリエステルは普通、それから溶融押出された繊維がNi- γ 透過CuK α 放射線および平板カメラを用いて重合体状結晶性物質に特有のX線回折パターンを示すという意味で、結晶性であると考えられる。前述のとおり芳香族環置換分が存在する態様では、ポリエステルは固相では実質的に結晶性がより低いものとなり、

- 37 -

品として、その融点以下の温度で限られた時間の間 (例えば、2, 3分間) 酸素含有雰囲気 (例えば空気中で) 中で加熱することにより、少くともある程度酸化的に交叉結合させてもよい。

本発明の全体が芳香族のポリエステルはあらゆる普通のポリエステル溶媒例えばヘキサフルオロイソプロパノールおよびo-クロロフェノールに実質的に不溶の傾向を示し、それ故に溶液プロセスにかけ難い。これらのポリエステルは意外にも前述した如く普通のメルトプロセス技術によつて容易に加工処理することができる。ほとんどの組成物はペンタフルオロフェノールに可溶である。

本発明の全体として芳香族のポリエステルは普通約2000-200000、好ましくは約10000-50000例えば約20000-25000の重量平均分子量を示す。この分子量は、重合体の溶液化を包含しない標準

- 36 -

そして配向された無定形繊維の典型である回折パターンを示す。共通して観察される結晶化度にもかかわらず、本発明の全体として芳香族のポリエステルはいずれの場合でも容易にメルトプロセスし得る。

先行技術の大部分で普通にみられる芳香族ポリエステルとは異つて、本発明の全体として芳香族のポリエステルは取り扱いやすく、異方性メルト相を形成し、これにより溶融重合体に非定形の程度が明白となる。本ポリエステルはメルト相で容易に液晶を形成し、それ故重合体鎖でせん断方向に配向する傾向が高くなる。このような異方性は成形物品をつくるためのメルトプロセスにかなう温度で明白となる。このメルト中の程度は通常の偏光技術で確認することができ、ここでは交叉偏光子を使用する。更に詳しくは、異方性メルト相は、ライツ (Leitz) 偏光顕微鏡を用いて、窒素雰囲気下にライツ熱盤上の試料について

- 38 -

40倍の倍率で好都合に確認することができる。重合体メルトは光学的に異方性であり、すなわち、交叉偏光子の間で検査すると、このものは光を透過する。透過光は試料をせん断すると(すなわち、フローさせると)増大するが、試料は静止状態でも光学的に異方性である。

本発明の全体として芳香族のポリエステルは種々のエステル形成技術によつて生成され、ここでは縮合時必要な反応部分を形成する官能基をもつ有機単量体化合物を反応させる。例えば、有機単量体化合物の官能基はカルボン酸基、水酸基、エステル基、アシルオキシ基、酸ハロゲン化物等であつてよい。有機単量体化合物は熱交換流体の不存在下でメルト・アンドリシス操作により反応させてもよい。従つて、単量体化合物を当初加熱して反応剤のメルト溶液を形成させることができ、ここで反応剤例えばテレフタル酸は初め固体で存在し、反応が進行するにつれて固体重合体粒子

- 39 -

部分(すなわち、部分Ⅲ)が誘導される有機単量体反応剤は初めに変形された形態で提供され、これによりこれらの単量体の通常の水酸基がエステル化される(すなわち、アシルエステルとして提供される)。例えば、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸の低級アシルエステルならびにヒドロキシ基がエステル化されているヒドロキノンが反応剤として提供される。低級アシル基は好ましくは約2-4個の炭素原子を有している。好ましくは、部分Ⅰ、ⅡおよびⅢを形成する有機化合物のアセートエステルが提供される。それで、縮合反応のための特に好ましい反応剤は6-アセトキシ-2-ナフトエ酸、p-アセトキシ安息香酸およびヒドロキノンジアセートである。他のアリアル反応剤の数量(前文で述べたとおり)が得られる重合体内に任意にオキシ単位を提供するときは、これらは好ましくは相当する低級アシルエステルとして提

- 41 -

特開昭55-144024(II)

が形成し、そして懸濁される。縮合の最終段階中に形成される揮発分(例えば、酢酸または水)の除去を容易にするために、真空をかけてもよい。

米国特許第4,067,852号、ゴードン・W・カルダン(Gordon W. Calundann)、「改善されたメルトプロセス可能な熱互変性の全体として芳香族のポリエステルおよびその製造方法」には、別のスラリー重合法が開示されていて、この重合法を使用して固体生成物が熱交換媒質に懸濁されている本発明の全体として芳香族のポリエステルを形成させることができる。この本出願人の出願に係る米国出願の記載を参考としてここに挿入する。

メルト・アンドリシス法または米国特許第4,067,852号のスラリー法を用いる場合、6-オキシ-2-ナフトイル部分(すなわち、部分Ⅰ)、p-オキシベンゾイル部分(すなわち、部分Ⅱ)および対称ジオキシアリアル

- 40 -

供される。

メルト・加水分解法または米国特許第4,067,852号の操作で任意に使用し得る代表的な触媒には、ジアルキルスズオキサイド(例、ジブチルスズオキサイド)、ジアリールスズオキサイド、二酸化チタン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキサイド、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩、気体状酸触媒例えばルイス酸(例、BF₃)、ハロゲン化水素(例、HCl)等が包含される。触媒の使用量は代表的には総単量体重量を基にして約0.001-1重量%、最も普通には約0.01-0.2重量%である。

先に作成した全体として芳香族のポリエステルの分子量は固体状態重合操作を経て更に増大させることができ、ここでは粒状重合体を10-12時間約260℃の温度で不活性雰囲気(例えば、窒素雰囲気)中で加熱する。

- 42 -

本発明の全体として芳香族のポリエステルは容易にメルトプロセッシングして様々な成形物品、例えば成形三次元物品、繊維、フィルム、テープ等を形成することができる。本発明のポリエステルは成形の適用例に適し、成形物品をつくるときに普通使用される標準射出成形技術により成形できる。先行技術で普通みられる全体として芳香族のポリエステルとは異つて、更に厳しい射出成形条件（例えば更に高い温度）、圧縮成形、衝撃成形またはプラズマ・スプレー技術を用いることが必須ではない。繊維またはフィルムは溶融押出できる。

成形用配合物は、約 1-60 重量%の固体増量剤（例えばタルク）および（または）補強剤（例えば、ガラス繊維）を混和した本発明の全体として芳香族のポリエステルから形成することができる。

全体が芳香族のポリエステルまたは粉末としてまたは液

- 43 -

例えば約 260-320℃で押出オリフィスに供給する。

成形オリフィスを通しての押出に続いて、得られたフィラメント様材料またはフィルムをその長さの方向で凝固もしくは急冷帯域中を通過させ、この帯域で溶融フィラメント様材料またはフィルムは固体のフィラメント様材料またはフィルムに転換される。得られた繊維は普通約 1-50 デニール／フィラメント、好ましくは約 1-20 デニール／フィラメントを有している。

得られたフィラメント様材料またはフィルムを任意に熱処理にかけてもよく、これによりその物理性を更に増進させる。繊維またはフィルムの強じんさは一般にこの熱処理により増大される。更に詳しくは、繊維またはフィルムは、所望の特性増進が達成されるまで、応力を伴うかまたは伴わずして不活性雰囲気（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムまたは水蒸気）または流れている酸素含有雰囲気中で熱

- 45 -

特開昭 55-144024(12)

体分散液から適用される被覆材料として使用することができる。

繊維およびフィルムを形成させる場合、押出オリフィスはこのような成形物品の溶融押出過程で普通に使用されるものの中から選択することができる。例えば、成形押出オリフィスは重合体状フィルムを形成する場合長方形のスリット（すなわち、スリットダイス）の形態であつてよい。フィラメント様材料を形成させる場合、選択される紡糸口金は押出オリフィスを 1 個、好ましくは多数含有してよい。例えば、1-2000 孔（例、6-1500 孔）を有する標準円錐形紡糸口金、例えば直径 1-60 ミル（例、5-40 ミル）のポリエチレンテフタレート（PET）の溶融紡糸に普通に使われているものを使用し得る。約 20-200 連続フィラメントの糸が普通形成される。溶融紡糸可能な全体として芳香族のポリエステルをその融点以上の温度、

- 44 -

処理することができる（重合体の融点以下の温度である）。

熱処理時間は普通 2、3 分〜数日の範囲である。繊維が熱処理されるにつれて、その溶融温度はしだいに上昇する。雰囲気温度は熱処理中に段階的にまたは連続的に増大するか、または一定の程度に保持される。例えば、繊維は 1 時間 250℃、1 時間 260℃、そして 1 時間 270℃に加熱することができる。あるいはまた、繊維は、約 28 時間溶融する温度以下約 15-20℃で加熱することができる。最適熱処理条件は全体として芳香族のポリエステルの特定の組成物または繊維のプロセスの歴史によつて変る。

本発明の全体として芳香族のポリエステルから形成される紡糸時の繊維は十分に配向され、それで高性能の適用例に使用するのに適合させた非常に好都合な物理的特性を示す。紡糸時の繊維は普通少くとも 5 g/デニール（例えば、約 5-15 g/デニール）の平均単独フィラメント強じん

- 46 -

さおよび少くとも約300g/デニール（例えば、約300-1000g/デニール）の平均単独フィラメント引張モジュラスを示し、そして上昇した温度（例えば、約150-200℃の温度）で格別な寸法安定性を示す。熱処理（すなわち、焼なまし）に次いで、繊維は普通少くとも10g/デニール（例えば、10-30g/デニール）の平均単独フィラメント強じんさ、および周囲の条件（例えば、72°Fおよび65%相対湿度）で測定して少くとも300g/デニールの平均単独フィラメント引張モジュラスを示す。このような特性により、繊維をタイヤコードとして特に有利に使用することができ、またその他の工業上の適用例、例えばコンベヤ・ベルト、ホース、ケーブル、樹脂補強材等にも有利に使用することができる。本発明の全体として芳香族のポリエステルからつくつたフィルムは包接テープ、ケーブル・ラップ、磁気テープ、電動機絶縁

- 47 -

3サイクルの窒素/真空掃過後に、この混合物を250-255℃の温度とし、10分間かくはんした。次に、浴温を5.5時間かけて、酢酸を重合容器から蒸留しながら、徐々に310℃に上昇させた。重合融成物を310℃で更に2時間ゆつくりした窒素気流下に迅速にかくはんし、次に一連の減圧段階にかけた。窒素気流を停止し、約1時間約690mmHgに減圧した。次に圧力を0.02-0.1mmHgに下げ、粘着性融成物を300-310℃で5.5時間かくはんした。これらの段階の過程で重合体メルトは粘度が増大し続け、そして、反応容器から残りの酢酸を除去しながら、更にゆつくりとかくはんした。次に、重合体を周囲の温度（すなわち、約25℃）に放冷した。冷却すると、重合体プラグ（plug）をウイレイ・ミル（Wiley Mill）で微粉砕し、強制空気炉で60-70分間110℃で乾燥した。

- 49 -

特開昭55-144024(13)

フィルム等として使用し得る。繊維およびフィルムは燃焼に対して固有の抵抗性を示す。

本発明の特別の具体例として以下に実施例を掲げる。しかしながら、本発明は実施例に記載の特別な細部に限定されるものと解すべきではない。

実施例

かくはん機、窒素導入管および凝縮器に連結した蒸留ヘッドを装着した三つ口丸底フラスコに次のものを加えた。

- | | |
|---------------------|------------------|
| (a) 6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 | 55.47g |
| (0.154モル) | |
| (b) p-アセトキシ安息香酸 | 37.04g |
| (0.206モル) | |
| (c) ヒドロキシジアセート | 23.28g |
| (0.120モル) および | |
| (d) テレフタル酸 | 19.92g (0.120モル) |

- 48 -

重合体約65gが得られた。重合体の固有粘度（IV）は約3.9であつた（60℃で0.1重量%濃度のベンタフルオロフェノール溶液中で測定）。

$$IV = \frac{10(\eta_{rel})}{C}$$

この場合、C=溶液の濃度（0.1重量%）、そしてrel=相対粘度。重合体を示差走査熱量計（20℃/分、加熱速度）にかけると、約275℃でメルト吸熱を示した。重合体メルトは光学的異方性であつた。

重合体を約10デニール/フィラメントの連続フィラメントに溶融押出した。更に詳しくは、約290℃の温度のまゝで重合体メルトを直径9ミルの単独孔ジェットを備えた紡糸口金を通して押出した。押出フィラメントを周囲の空気（すなわち、72°Fおよび65%相対湿度）で急冷した。紡糸時のフィラメントを500m/分の速度で巻き取

- 50 -

つた。

得られた紡糸時の全体として芳香族のポリエステル繊維は次のとおりの平均単独フィラメント特性を有していた。

強じんさ(φ/デニール) : 64

引張モジュラス(φ/デニール) : 442

伸び(%) : 15

繊維の末端を固定したところで保持しながら、90時間

250℃で窒素気流中での熱処理後、繊維は次のとおりの

平均単独フィラメント特性を有していた。

強じんさ(φ/デニール) : 155

引張モジュラス(φ/デニール) : 469

伸び(%) : 31

繊維はまた上昇した温度で低度の収縮ならびに良好な強じんさの保持および約150-200℃までの温度で引張モジュラスを示した。

本発明を好ましい態様で記載してきたが、本発明の着想から逸脱することなく変化および変形を用い得ることを理解すべきである。

特許出願人 セラニーズ コーポレーション

代理人 弁理士 川 瀬 良 治

同 弁理士 吉 野 孝 親

- 51 -

- 52 -

手続補正書(方式)

昭和55年5月19日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第52423号

2. 発明の名称

メルトプロセスを容易に受け得る6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、芳香族ジオールおよび芳香族ジアジドのポリエステル

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 セラニーズ コーポレーション

4. 代理人

150
住所 東京都渋谷区桜ヶ丘24番8号
チサンマンション新南平台(電話476-2571)

氏名 弁理士(6323) 川 瀬 良 治

5. 補正の対象

願書に添付の手書き明細書

6. 補正の内容

手書き明細書をタイプ原書に補正した。ただし内容についての補正はない。